

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119364

(P2000-119364A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 18/62		C 0 8 G 18/62	4 J 0 3 4
	18/66	18/66	4 J 0 3 9
C 0 9 D 11/10		C 0 9 D 11/10	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-294985

(22) 出願日 平成10年10月16日 (1998. 10. 16)

(71) 出願人 000168414

荒川化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区平野町 1 丁目 3 番 7 号

(72) 発明者 稲波 正也

大阪市城東区今福南 3 丁目 4 番 33 号 荒川化学工業株式会社 研究所内

(72) 発明者 小津 俊之

大阪市城東区今福南 3 丁目 4 番 33 号 荒川化学工業株式会社 研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂および印刷インキ用バインダー

(57) 【要約】

【課題】 各種プラスチックに対する優れた接着性を有し、しかも非塩素系樹脂からなるポリウレタン樹脂を提供すること。

【解決手段】 (1) 炭素数 5 ～ 1 0 の重合性モノマーの繰り返し単位またはその誘導体単位からなる炭化水素樹脂部と活性水素基を有する変性炭化水素樹脂、 (2) 高分子ポリオールおよび (3) ジイソシアネート化合物を主成分として反応させて得られるポリウレタン樹脂。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 炭素数5～10の重合性モノマーの繰り返し単位またはその誘導体単位からなる炭化水素樹脂部と活性水素基を有する変性炭化水素樹脂、(2) 高分子ポリオールおよび(3) ジイソシアネート化合物を主成分として反応させて得られるポリウレタン樹脂。

【請求項2】 (1) 炭素数5～10の重合性モノマーの繰り返し単位またはその誘導体単位からなる炭化水素樹脂部と活性水素基を有する変性炭化水素樹脂、(2) 高分子ポリオール、(3) ジイソシアネート化合物なら

びに(4) 鎖伸長剤および／または(5) 重合停止剤を主成分として反応させて得られるポリウレタン樹脂。

【請求項3】 (1) 変性炭化水素樹脂の炭化水素樹脂部が芳香族炭化水素樹脂である請求項1または2記載のポリウレタン樹脂。

【請求項4】 (1) 変性炭化水素樹脂の炭化水素樹脂部がジシクロペンタジエン系樹脂である請求項1または2記載のポリウレタン樹脂。

【請求項5】 (1) 変性炭化水素樹脂と(2) 高分子ポリオールの使用割合(1)／(2)が重量比で、1／99～70／30である請求項1～4のいずれかに記載のポリウレタン樹脂。

【請求項6】 ポリウレタン樹脂の数平均分子量が5000～100000である請求項1～5のいずれかに記載のポリウレタン樹脂。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載のポリウレタン樹脂を用いた印刷インキ用バインダー。

【請求項8】 請求項7の印刷インキ用バインダーを含有してなる印刷インキ組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリウレタン樹脂に関する。本発明のポリウレタン樹脂は、ポリエチレン(以下PEと略す)、ポリプロピレン(以下PPと略す)、ポリエステル(以下PETと略す)、ナイロン(以下NYと略す)等の各種プラスチックに対して良好な接着性を示し、たとえば、印刷インキ、塗料、接着剤などの各種コーティング剤のバインダーに使用できる。特に、本発明のポリウレタン樹脂は、印刷インキ用バインダーとして有用である。

【0002】

【従来の技術】近年、包装材料としてのプラスチックフィルムは、包装内容物の複雑化、包装技術の高度化に伴い各種のものが開発され、その結果内容物に適合するフィルムを適宜選択して使用されるようになった。

【0003】従来より、かかるプラスチックフィルムの印刷インキ用バインダーとしては、ロジン変性マレイン酸樹脂、硝化綿、公知の各種ポリウレタン樹脂、塩素化ポリオレフィン、ポリアミド樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂などが使用されてい

2

る。しかし、被印刷物としてのPP、PET及びNYのいずれのフィルムに対しても優れた接着性を有するものはない。そのため必然的に、使用されるフィルムの特性に合致するインキが個々に設計されねばならず、これらインキの種類は多岐に亘っている。

【0004】たとえば、従来のポリウレタン樹脂をバインダーとする印刷インキはPETフィルムやNYフィルムに対して単独で優れた接着力を有するが、汎用フィルムであるPEフィルムやPPフィルム等のポリオレフィンフィルムに対しては充分な接着力がない。一方、塩素化ポリオレフィン(ポリオレフィンフィルムに対しては良好な接着力を示すがPETフィルムやNYフィルムに対しては充分な接着力がない。

【0005】そこで、印刷インキ用バインダーとしては、ポリウレタン樹脂と塩素化ポリオレフィンを混合または反応させ、各種被印刷物への接着性を向上させたものが提案されている。しかし、塩素化ポリオレフィンは塩素を含有していることから、経時的に脱塩化水素反応による経時安定性の問題や、発生した塩化水素による充填容器の腐食や樹脂の着色等の問題がある。さらには、塩素化ポリオレフィンはリサイクル過程や燃焼時において、塩素ガスを発生するためダイオキシン生成の原因になるなどの環境に悪影響を及ぼす危険性があり、環境保護の立場からも塩素を含有しない環境にやさしい印刷インキ用バインダーが要求されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、PET、NY、PE、PPなどの各種プラスチックに対する優れた接着性を有し、しかも非塩素系樹脂からなるポリウレタン樹脂を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記従来技術の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記のようなポリウレタン樹脂が前記従来技術の課題をことごとく解決しうることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち本発明は、(1)炭素数5～10の重合性モノマーの繰り返し単位またはその誘導体単位からなる炭化水素樹脂部と活性水素基を有する変性炭化水素樹脂、(2)高分子ポリオールおよび(3)ジイソシアネート化合物を主成分として反応させて得られるポリウレタン樹脂；(1)炭素数5～10の重合性モノマーの繰り返し単位またはその誘導体単位からなる炭化水素樹脂部と活性水素基を有する変性炭化水素樹脂、

(2)高分子ポリオール、(3)ジイソシアネート化合物ならびに(4)鎖伸長剤および／または(5)重合停止剤を主成分として反応させて得られるポリウレタン樹脂；さらには前記ポリウレタン樹脂を用いた印刷インキ用バインダー：当該印刷インキ用バインダーを含有してなる印刷インキ組成物、に関する。

【0009】

50

3

【発明の実施の形態】本発明の(1)変性炭化水素樹脂は、炭素数5~10の重合性モノマーの繰り返し単位またはその誘導体単位からなる炭化水素樹脂部を有し、かつイソシアネート基と反応する水酸基、アミノ基、カルボキシル基等の活性水素基を有する各種の炭化水素樹脂を使用できる。かかる(1)変性炭化水素樹脂は、たとえば、炭素数5~10の重合性モノマーを重合して炭化水素樹脂を製造する際に、活性水素基含有化合物により変性することにより得られる。

【0010】炭化水素樹脂の製造に用いる炭素数5~10の重合性モノマーとしては、石油留分中のイソブレン、ノルマルペンタン、シクロペンタジエン等のC5留分、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、インデン類等のC9留分や、これらの混合物またはこれらの精製物や、別途合成した前記重合性モノマーを使用できる。重合性モノマーの重合法は特に制限されず、通常のカチオン重合法または熱重合法を採用できる。

【0011】前記炭化水素樹脂の具体例としては、たとえば、C5留分を主成分とするC5系石油樹脂、ジシクロペンタジエンを熱重合して得られるジシクロペンタジエン系石油樹脂、C9留分を主成分とするC9系石油樹脂、C5-C9系石油樹脂、精製したスチレン等を重合したいわゆるピュアモノマー樹脂、またこれら炭化水素樹脂の水素化物等の誘導体があげられる。これら各種炭化水素樹脂のなかでも、ポリウレタン樹脂との相溶性に優れ、良好なポリオレフィンへの接着性を示すことから、C9系石油樹脂やピュアモノマー樹脂等の芳香族系炭化水素樹脂およびジシクロペンタジエン系樹脂を使用するのが好ましい。

【0012】炭化水素樹脂の変性に用いる活性水素含有化合物は、炭化水素樹脂に組み込むことができ、かつ活性水素基を有する化合物が使用される。このような活性水素含有化合物としては、たとえば、フェノール系化合物、アリルアルコール、マレイン酸またはその無水物等があげられる。これら活性水素含有化合物は、重合性モノマーを重合させる際に反応系内に存在させることにより、炭化水素樹脂が当該化合物により変性され、炭化水素樹脂に活性水素基が導入される。

【0013】また、(1)変性炭化水素樹脂としては、前記のように変性炭化水素樹脂中に導入された活性水素基を、より反応性の高い活性水素基に変更するために、さらに変性したものを使用することができる。たとえば、変性炭化水素樹脂中に導入した活性水素基がフェノール性水酸基の場合には、フェノール性水酸基にアルキレンオキシサイドやエポキシ化合物を付加した付加物を使用することができ、活性水素基がカルボキシル基の場合には、ヒドロキシアミン化合物とのアミド化物を使用することもできる。

【0014】かかる(1)変性炭化水素樹脂誘導体の重量平均分子量は、通常400~10000程度のものを

4

使用するのが好ましい。

【0015】(2)高分子ポリオールとしては、例えば酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフラン等の重合体または共重合体等のポリエーテルポリオール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、オクタンジオール、1,4-ブチンジオール、ジプロピレングリコール等の飽和もしくは不飽和の各種公知の低分子グリコール類またはn-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、バーサティック酸グリシジルエステル等のモノカルボン酸グリシジルエステル類と、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、しゅう酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸等の二塩基酸またはこれらに対応する酸無水物やダイマー酸などを脱水縮合せしめて得られるポリエステルポリオール類；環状エステル化合物を開環重合して得られるポリエステルポリオール類；その他ポリカーボネートポリオール類、ポリブタジエングリコール類、ビスフェノールAにエチレンオキシサイドまたはプロピレンオキシサイドを付加して得られたグリコール類等の一般にポリウレタン樹脂の製造に用いられる各種公知の高分子ポリオールがあげられる。

【0016】なお、前記(2)高分子ポリオールのうちグリコール類と二塩基酸とから得られる高分子ポリオールの場合には、該グリコール類のうち5モル%までは以下の各種ポリオールに置換することができる。たとえばグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、ソルビトール、ペンタエリスリトール等があげられる。

【0017】前記(2)高分子ポリオールの数平均分子量は、得られるポリウレタン樹脂の溶解性、乾燥性、耐ブロッキング性等を考慮して適宜決定され、通常は700~10000程度、好ましくは1000~6000の範囲内とするのがよい。数平均分子量が700未満になると溶解性の低下に伴ない印刷適性が低下する傾向があり、また10000を越えると乾燥性及び耐ブロッキング性が低下する傾向がある。

【0018】(3)のジイソシアネート化合物としては芳香族、脂肪族または脂環族の各種公知のジイソシアネート類を使用することができる。たとえば、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、4,4'-ジベンジルイソシア

5

ネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ブタン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネートやダイマー酸のカルボキシル基をイソシアネート基に転化したダイマージイソシアネート等がその代表例としてあげられる。

【0019】本発明のポリウレタン樹脂は、前記(1)変性炭化水素樹脂、(2)高分子ポリオールおよび

(3)ジイソシアネート化合物からなる。当該(1)と(2)との使用割合は、オレフィン、PET、NYなどに対する接着性を考慮して決定され、通常、重量比で、(1)/(2)が1/99~70/3.0程度、さらには5/95~50/50の範囲内とするのが好ましい。

(1)変性炭化水素樹脂の割合が1未満であるとオレフィンへの接着性が十分でなく、また70を超えるとPET、NYなどに対する接着性が十分でなくなる。また、

(3)ジイソシアネート化合物の使用量は、(1)変性炭化水素樹脂および(2)高分子ポリオールの活性水素基量を考慮して決定される。通常、(3)ジイソシアネート化合物のイソシアネート基/(1)変性炭化水素樹脂および(2)高分子ポリオールの活性水素基量の当量比が0.8~1.2/1の範囲とするのが好ましい。

【0020】また本発明のポリウレタン樹脂は各種公知の(4)鎖伸長剤を用いて高分子量化することもできる。各種公知の(4)鎖伸長剤として、たとえばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレントトラミン、ジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジアミンなどがあげられる。その他、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン等の分子内に水酸基を有するジアミン類および前記したポリエステルジオールの項で説明した低分子グリコールやダイマー酸のカルボキシル基をアミノ基に転化したダイマージアミン等もその代表例としてあげられる。さらには本発明

6

のポリウレタン樹脂は、(5)鎖長停止剤を使用することでもできる。(5)鎖長停止剤としては、たとえば、ジ-n-ブチルアミン等のジアルキルアミン類やエタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類があげられる。

【0021】なお、(4)鎖伸長剤および/または

(5)鎖長停止剤を使用する場合にも、イソシアネート基/活性水素基量(1)、(2)、(4)および/または(5)の当量比が0.8~1.2/1の範囲とするのが好ましい。

【0022】本発明のポリウレタン樹脂を製造する方法としては、(1)変性炭化水素樹脂、(2)高分子ポリオールならびに(3)ジイソシアネート化合物、必要により(4)鎖伸長剤および/または(5)重合停止剤を、適当な溶媒中で一度に反応させる一段法があげられる。また、(1)変性炭化水素樹脂および(2)高分子ポリオールと(3)ジイソシアネート化合物とを、イソシアネート基過剰の条件で反応させ、(1)変性炭化水素樹脂および(2)高分子ポリオールの末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを調製し、次いでこれを適当な溶媒中で(4)鎖伸長剤および必要に応じて

(5)重合停止剤と反応させる二段法を採用する。均一なポリマー溶液をうる目的には二段法が好ましい。これら製造法において、使用される溶剤としては通常、印刷インキ用の溶剤としてよく知られているベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等のアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤を単独または混合して使用できる。

【0023】ポリウレタン樹脂を二段法で製造する場合、プレポリマーと(4)鎖伸長剤および必要に応じて(5)重合停止剤とを反応させる際の条件については特に限定はされないが、プレポリマーの末端に有する遊離のイソシアネート基を1当量とした場合に、(4)鎖伸長剤中のイソシアネート基と反応する活性水素の合計当量が0.5~2当量の範囲内であるのがよく、特に活性水素含有基がアミノ基の場合には0.5~1.3当量の範囲であるのが好ましい。前記活性水素が0.5当量未満の場合、乾燥性、耐ブロッキング性、皮膜強度が充分でなく、前記活性水素が2当量より過剰になった場合には、鎖伸長剤が未反応のまま残存する可能性があり好ましくない。

【0024】本発明のポリウレタン樹脂は、各種用途に使用でき、たとえば、印刷インキ、塗料、接着剤などの各種コーティング剤のバインダーに使用できる。特に本発明のポリウレタン樹脂は、特に印刷インキ用バインダーとして有用である。

【0025】本発明のポリウレタン樹脂が、印刷インキ用バインダーとして使用される場合には、得られる印刷

7

インキの乾燥性、耐ブロッキング性、皮膜強度、耐油性、粘度等を考慮して、数平均分子量が適宜に決定される。通常、ポリウレタン樹脂の数平均分子量は、5000～100000の範囲とするのがよい。

【0026】また、前記用途において本発明のポリウレタン樹脂は、通常、樹脂溶液として用いられる。樹脂固形分濃度は特に制限はされず、印刷インキとして用いる場合、印刷時の作業性等を考慮して適宜決定すればよく、通常は15～60重量%程度、粘度は50～10000cP/25℃程度の範囲に調整するのが実用上好適である。

【0027】かくして得られた本発明のポリウレタン樹脂を印刷インキ用バインダーとして用い、印刷インキを調製するには通常的手段を採用できる。すなわち、着色剤、溶剤、さらに必要に応じて流動性および表面皮膜を改良するための界面活性剤、ワックス、その他添加剤が適宜配合され、ボールミル、アトライター、サンドミル等の通常のインキ製造装置を用いて混練することにより印刷インキが製造される。なお、印刷インキとして用いる場合、本発明のポリウレタン樹脂の配合量は、その樹脂固形分が3～20重量%になるように配合するのが好ましい。また、本発明の印刷インキには、その性能を逸脱しない限り、本発明以外のポリウレタン樹脂、硝化綿、エチレン/酢酸ビニル共重合体等の樹脂を併用することもできる。

【0028】

【発明の効果】本発明のポリウレタン樹脂は被塗布体としてのPET、NY、PE、PPなどの各種プラスチックのいずれに対しても優れた接着性を有し、印刷インキ、塗料、接着剤などの各種コーティング剤のバインダーとして使用できる。特に、本発明のポリウレタン樹脂は、各種プラスチックフィルムへの優れた接着性を有することから、印刷インキ用バインダーとして有用であり、印刷適性、ラミネート加工適性に優れており、PPダイレクト・ラミネート加工、ボイル加工、レトルト加工、ドライラミネート加工、エクストルージョンラミネート加工などへ適用できる。さらには、本発明のポリウレタン樹脂を印刷インキ用バインダーとする印刷インキは、塩素系樹脂を使用していないので、安定性がよく、容器等の腐食の問題もない。

【0029】

【実施例】以下に製造例、実施例および比較例をあげて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、部および%は重量基準である。

【0030】実施例1（ポリウレタン樹脂の製造）

攪拌機、温度計及び窒素ガス導入管を備えた丸底フラスコに、フェノール変性C9系石油樹脂（日本石油化学（株）製、商品名「ネオレジンE130」）のエチレン

8

ーメチルー1，5-ベンチレンアジベート）グリコール（（株）クラレ製、商品名「クラポールP2010」）800部とイソホロンジイソシアネート93.4部を仕込み、窒素気流下に100℃で6時間反応させた。これにメチルエチルケトン2550部を加えて樹脂溶液とした。こうして得られたポリウレタン樹脂溶液は、樹脂固形分濃度が30%、粘度が100cP/25℃、GPCによる数平均分子量は18000であった。

【0031】実施例2

攪拌機、温度計及び窒素ガス導入管を備えた丸底フラスコに、フェノール変性C9系石油樹脂（日本石油化学（株）製、商品名「ネオレジンE130」）のエチレンオキサイド付加体200部、分子量2000のポリ（3-メチルー1，5-ベンチレンアジベート）グリコール（（株）クラレ製、商品名「クラポールP2010」）800部とイソホロンジイソシアネート205部を仕込み、窒素気流下に100℃で6時間反応させ遊離イソシアネート価3.22%のプレポリマーとなし、これにメチルエチルケトン517部を加えてウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン75.9部、ジ-n-ブチルアミン4.0部、メチルエチルケトン1483部及びイソプロピルアルコール1000部からなる混合物の存在下に上記ウレタンプレポリマー溶液1761部を添加し、50℃で3時間反応させた。こうして得られたポリウレタン樹脂溶液は、樹脂固形分濃度が30%、粘度が400cP/25℃、GPCによる数平均分子量は19000であった。

【0032】実施例3

攪拌機、温度計及び窒素ガス導入管を備えた丸底フラスコに、フェノール変性C9系石油樹脂（日本石油化学（株）製、商品名ネオレジンE130）のエチレンオキサイド付加体600部、ポリ（3-メチルー1，5-ベンチレンアジベート）グリコール（（株）クラレ製、商品名「クラポールP2010」）400部とイソホロンジイソシアネート198部を仕込み、窒素気流下に100℃で6時間反応させ遊離イソシアネート価3.27%のプレポリマーとなし、これにメチルエチルケトン514部を加えてウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン77.0部、ジ-n-ブチルアミン4.1部、メチルエチルケトン1475部及びイソプロピルアルコール995部からなる混合物の存在下に上記ウレタンプレポリマー溶液1711部を添加し、50℃で3時間反応させた。こうして得られたポリウレタン樹脂溶液は、樹脂固形分濃度が30%、粘度が200cP/25℃、GPCによる数平均分子量は18000であった。

【0033】実施例4

攪拌機、温度計及び窒素ガス導入管を備えた丸底フラスコに、ジシクロペンタジエン樹脂誘導体（日本ゼオン（株）製、商品名クイントン1700、水酸基220）2

9

00部、ポリ(3-メチル-1, 5-ペンチレンアジペート)グリコール(株)クラレ製、商品名「クラポールP2010」)800部とイソホロンジイソシアネート299部を仕込み、窒素気流下に100℃で6時間反応させ遊離イソシアネート価3.59%のプレポリマーとなし、これにメチルエチルケトン557部を加えてウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン85.7部、ジ-n-ブチルアミン18.1部、メチルエチルケトン1625部及びイソプロピルアルコール1091部からなる混合物の存在下に上記ウレタンプレポリマー溶液1856部を添加し、50℃で3時間反応させた。こうして得られたポリウレタン樹脂溶液は、樹脂固形分濃度が30%、粘度が250cP/25℃、GPCによる数平均分子量は20000であった。

#### 【0034】実施例5

攪拌機、温度計及び窒素ガス導入管を備えた丸底フラスコに、フェノール変性C9系石油樹脂(日本石油化学(株)製、商品名ネオレジンE130)のエチレンオキサイド付加体100部、ポリ(3-メチル-1, 5-ペンチレンアジペート)グリコール(株)クラレ製、商品名「クラポールP2010」)900部とイソホロンジイソシアネート214部を仕込み、窒素気流下に100℃で6時間反応させ遊離イソシアネート価3.33%のプレポリマーとなし、これにメチルエチルケトン520部を加えてウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン80.9部、ジ-n-ブチルアミン1.7部、メチルエチルケトン1500部及びイソプロピルアルコール1011部からなる混合物の存在下に上記ウレタンプレポリマー溶液1761部を添加し、50℃で3時間反応させた。こうして得られたポリウレタン樹脂溶液は、樹脂固形分濃度が30%、粘度が500cP/25℃、GPCによる数平均分子量は38000であった。

#### 【0035】比較例1

攪拌機、温度計及び窒素ガス導入管を備えた丸底フラスコに、ポリ(3-メチル-1, 5-ペンチレンアジペート)グリコール(株)クラレ製、商品名「クラポールP2010」)1000部とイソホロンジイソシアネート222部を仕込み、窒素気流下に100℃で6時間反応させ遊離イソシアネート価3.44%のプレポリマーとなし、これにメチルエチルケトン523部を加えてウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン73.8部、ジ-n-ブチルアミン16.

10

9部、メチルエチルケトン1518部及びイソプロピルアルコール1020部からなる混合物の存在下に上記ウレタンプレポリマー溶液1745部を添加し、50℃で3時間反応させた。こうして得られたポリウレタン樹脂溶液は、樹脂固形分濃度が30%、粘度が600cP/25℃、GPCによる数平均分子量は21000であった。

【0036】(印刷インキの調製例1)チタン白(ルチル型)30部、トルエン10部、メチルエチルケトン10部、イソプロピルアルコール10部、実施例1~5および比較例1で得られたポリウレタン樹脂溶液を40部、それぞれペイントシェイカーで練肉して白色印刷インキを調製した。

【0037】(印刷インキの調製例2)調製例1において、ポリウレタン樹脂溶液として比較例1で得られたポリウレタン樹脂溶液32部を用い、さらに塩素化ポリプロピレン(商品名「スーパークロン813A」, 日本製紙(株)製、30%トルエン溶液)を8部使用した他は調製例1と同様にして白色印刷インキを調製した。

【0038】上記実施例および比較例で得られた白色印刷インキを、版深30μmのグラビア版を備えた簡易グラビア印刷機により厚さ15μmのコロナ放電処理OPPの放電処理面、厚さ11μmのPETの片面、および厚さ15μmのコロナ放電処理NYの放電処理面に印刷して、40~50℃で乾燥し、印刷フィルムを得た。

【0039】接着性：上記印刷物を1日放置後、印刷面にセロファンテープを貼り付け、これを急速に剥したときの印刷皮膜の外観を以下の基準で観察評価した。評価結果を表1に示す。

◎：全く剥れなかった。

○：印刷皮膜の80%以上がフィルムに残った。

△：印刷皮膜の50~80%以上がフィルムに残った。

×：印刷皮膜の50%以下がフィルムに残った。

【0040】保存容器の腐食：上記白色印刷インキを、石油缶に室温にて保存し、3ヶ月間後、容器内部の腐食状態の有無を確認した。評価結果を表1に示す。

#### 【0041】

【表1】

ポリウレタン樹脂溶液	調製例1					調製例2	
	実施例					比較例1	
	1	2	3	4	5	比較例1	
接着性	OPP	◎	◎	◎	◎	×	◎
	NY	○	◎	○	◎	◎	○
	PET	○	◎	◎	◎	◎	○
保存容器の腐食	無	無	無	無	無	無	有

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 BA08 CA02 CA14 CA15 CC03  
DF02 DF16 DF20 DF22 DF29  
DG03 DG04 DG06 DG14 GA06  
HA07 HC03 HC12 HC13 HC17  
HC22 HC46 HC64 HC67 HC70  
HC71 HC73 JA42 MA22 QA05  
RA07  
4J039 AE04 AF07 EA48 FA02